

PAT-NO: JP358138735A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58138735 A

TITLE: SURFACE MODIFICATION OF MOLDED PLASTIC ARTICLE

PUBN-DATE: August 17, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
SAKATA, KANJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
TOKUYAMA SODA CO LTD N/A

APPL-NO: JP57019810

APPL-DATE: February 12, 1982

INT-CL (IPC): C08J007/04, C08J007/10

US-CL-CURRENT: 427/536

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a coating film prepared from a curable substance, and having high adhesivity to the substrate and excellent surface state, by forming a modified layer to the surface of a molded plastic article by plasma treatment, and washing the modified layer with a solvent.

CONSTITUTION: A molded plastic article (e.g. molded article of polymethacrylate resin) is subjected to the plasma treatment (e.g. in the mixture of oxygen and inert gas under the following conditions: flow rate, 10~300ml/min; pressure, 0.5~2Torr; power of electric discharge, 50~500W; and treatment time, 0.2~10min). After washing the produced modified layer with a solvent (e.g. methanol) using an ultrasonic cleaner, etc., the surface is coated with a curable substance (e.g. curable acrylic composition), and the coating layer is cured to obtain the objective coating film.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—138735

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月17日

C 08 J 7/04

7415—4F

// C 08 J 7/10

7415—4F

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ プラスチック成型品の表面改質方法

徳山市御影町1番1号徳山曹達株式会社内

① 特 願 昭57—19810

① 出 願 人 徳山曹達株式会社

② 出 願 昭57(1982)2月12日

徳山市御影町1番1号

⑦ 発 明 者 坂田勘治

明 細 書

1. 発明の名称 プラスチック成型品の表面改質方法

2. 特許請求の範囲

(1) プラスチック成型品をプラズマ処理して表面に変性層を形成させ、次いで該変性層を溶剤で洗浄した後、硬化性物質で被覆し、硬化させることを特徴とするプラスチック成型品の表面改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプラスチック成型品の表面改質方法に関する。

近年、プラスチックは開発が進み、金属、無機ガラス等の素材に代わる軽量化素材として注目されるようになった。例えば、優れた透明性を有するポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸エステル類、ポリカーボネート、ポリアリルカーボネート類等のプラスチック成型品は、無機ガラスに代つて眼鏡レンズ、有機ガラスなどの光学製品として使用されるようになった。しかしながら、

一般にプラスチック成型品は耐擦傷性、耐薬品性等の性質が劣るという欠点を有している。そのため、主に耐擦傷性を改質する目的で、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等の硬化性物質により、プラスチック成型品の表面を被覆してコート膜を形成させる方法が一般に行なわれている。しかし、上記方法によるプラスチック成型品の表面改質において問題となるのは硬化性物質によつて形成されるコート膜とプラスチック成型品との密着性である。従来、該密着性を向上させる方法として、下塗り層を介してコート膜を形成させる方法、硬化性物質中に第3成分を添加して密着性を改良する方法等が提案されている。しかしながら、前者の方法は、下塗り層が硬化性物質によつて形成されるコート膜の平滑性、耐蝕性に悪影響を及ぼすおそれがあり、また後者の方法は、添加する第3成分によつてコート膜の着色、性能の低下を招くおそれがある。これらの問題は前記した透明性プラスチック成型品においては致命的であり、その商品価値を著しく低下させる。

従つて、上記問題を生じることなく、硬化性物質によつて形成されるコート膜とプラスチック成型品との密着性を改良する方法の開発が従来から望まれていた。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、プラスチック成型品をプラズマ処理して表面に変性層を形成させ、該変性層を溶剤で洗浄することにより、硬化性物質によつて形成されるコート膜との密着性が著しく優れ、しかもコート膜の表面状態が極めて良好となることを見出し本発明を提案するに至つた。

本発明は、プラスチック成型品をプラズマ処理して表面に変性層を形成させ、次いで該変性層を溶剤で洗浄した後、硬化性物質を被覆し、硬化させることを特徴とするプラスチック成型品の表面改質方法である。

本発明において、変性層とはプラスチック成型品をプラズマ処理することにより分子鎖の切断、変性等が生じた層部分をいう。

本発明において、プラスチック成型品は特に制

で該変性層を溶剤で洗浄することにある。

従来、プラズマ処理をプラスチック成型品、例えばプラスチックフィルムの接着性を改良する目的で使用した例はある。しかしながら、後述する硬化性物質によつて形成されるコート膜の密着性は、プラスチック成型品を単にプラズマ処理しただけでは充分満足できるものではない。そればかりではなく、単にプラズマ処理したプラスチック成型品は、硬化性物質によつて形成されるコート膜に厚みのむらが生じ、表面状態が極めて悪いという問題を有する。

本発明にあつては、プラズマ処理によつて形成された変性層を溶剤で洗浄することにより、プラスチック成型品とコート膜との密着性を著しく向上させることができると共に、極めて良好な表面状態を有するコート膜を形成させることが可能となる。

本発明において、プラズマ処理は公知の方法で行なうことができる。例えば、雰囲気ガスとして酸素、酸素とアルゴンなどの不活性ガスとの混合

液されない。一般には、耐腐蝕性が貧しいプラスチック成型品が対象とされる。例えば、ポリメタクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート等のポリ不飽和エステル類；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；エポキシ樹脂；ポリアミド類；ポリカーボネート；ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のポリアリルカーボネート類；酢酸繊維素プラスチック等の重合体、或いはこれらの重合体を形成するモノマー相互又は該モノマーと他のモノマーとの共重合体よりなる成型品が挙げられる。就中、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸エステル類、ポリカーボネート類、ポリアリルカーボネート類等の重合体よりなる透明性に優れたプラスチック成型品に対しては、その光学特性を失なうことなく表面を改質することが可能な本発明の方法が特に効果的である。

本発明の最大の特徴は、プラスチック成型品をプラズマ処理して表面に変性層を形成させ、次い

ガス等が好適に用いられる。特に酸素と不活性ガスとの混合ガスがプラズマ処理による効果が大きく好ましい。また、圧力は0.5～2 Torr 程度が、ガス流量は10～300 ml/min 程度が適当である。更に放電電力は一般に50～500 W の範囲内で選択すればよい。更にまた、処理時間は、放電電力の大きさによつて多少異なり一般に決定することはできないが、一般に0.2～10分が好適である。

また、本発明において、プラスチック成型品の表面に形成された変性層の洗浄は、変性層の一部が残存する程度に行なわれる。即ち、変性層を全て除去する洗浄は、プラズマ処理による効果をほぼ完全に失ないコート膜の密着性を充分得ることができないので好ましくない。洗浄に用いる溶剤は変性層内に存在する少なくとも一部の物質を除去し得る能力を有するものであれば特に制限なく使用できる。一般には、プラスチック成型品の基材を實質的に溶解しない溶剤を用いることが、変性層の全部を溶解するおそれなく好適である。

代表的な溶剤を例示すれば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、アセトン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤等を単独又は組合せてなる有機溶剤、ドデシルベンゼンスルホン酸等の中性洗剤水溶液等が挙げられる。また、プラスチック成型品との具体的な組合せ例としては、例えばポリメチルメタクリレートに対してはメタノール、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネートに対してはアセトンが夫々好適である。溶剤による洗浄方法は特に制限されない。例えば、溶剤に浸漬する方法、該方法と超音波洗浄機を用いる洗浄を組合せる方法、溶剤を散布する方法、溶剤を含んだ布、紙等で拭く方法などが一般に行なわれる。特に超音波洗浄機を用いる洗浄を組合せる方法は単時間で洗浄を終了することができ好ましい。

本発明において、プラスチック成型品は変性層を溶剤で洗浄した後、硬化性物質で被覆し、硬化させることによつて表面改質される。勿論、硬化性物質の被覆を行なう際には、表面に残存する溶

剤を乾燥などの手段により除去しておくべきである。本発明に用いる硬化性物質は、熱、触媒、硬化剤などによつて反応し、三次元の網状構造を形成する、所謂架橋性物質が特に制限なく使用される。例えば、メラミン類とホルムアルデヒド等の他の反応性物質などよりなるメラミン系硬化性組成物、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類などよりなるアクリル系硬化性組成物、エポキシ類とビスフェノールAなどの他の反応性物質などよりなるエポキシ系硬化性組成物、メチルトリメトキシシランなどの有機ケイ素類などよりなるシリコン系硬化性組成物などが好適に使用される。また、これらの硬化性組成物は、硬化時に高温を必要としないように、触媒、硬化剤或いは他の反応条件を選定することが、プラスチック成型品への悪影響を防止でき好ましい。

プラスチック成型品に硬化性物質を被覆する方法は公知の方法が特に制限なく使用される。例えば、浸漬法、フロコート法、はけ塗り法、回転法等が一般に採用される。また、被覆層の厚みは特

に限定されるものではないが、 $0.1\mu\text{m}\sim50\mu\text{m}$ が一般的である。更に、硬化性物質の硬化は、その種類に応じて適宜行なえばよい。

以上の説明より理解される如く、本発明の方法によれば、プラスチック成型品との密着性が極めて優れ、しかも表面状態が良好な、耐擦傷性をコート膜を形成させることができる。このような効果が発現される機構については未だ明らかではないが、プラズマ処理及び溶剤による洗浄処理したプラスチック成型品の表面が、硬化性物質の該表面における硬化に何らかの影響を与えるものと推定している。

以下、本発明を具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例及び比較例において、プラズマ処理は、ヤマト科学製のプロズマリアクター（型式RP-50/A、発振周波数13.56MHz）を用いて行なつた。また、各種試験方法は下記の方法によつて実施した。

## (II) 密着性試験

(a) ゴパン目試験：先端が鋭利なカッターナイフで試料表面に $1\text{mm}\times1\text{mm}$ のマスを $100$ 個つけた後、市販のセロテープを貼り付け、すばやく剥したときに残つたマスの数を表示した。

(b) 耐温水試験：(a)と同様に、試料に $1\text{mm}\times1\text{mm}$ のマスを $100$ 個つけた後、沸騰水（ポリメチルメタクリレートについては $80^\circ\text{C}$ の温水）中に3時間放置した後、室温まで冷却しこれに市販のセロテープを貼り付け、すばやく剥したときに残つたマスの数を表示した。

(2) コート膜外観試験：目視によりコート膜の表面にむらがなく平滑な状

膜を○、コート膜の表面にむらが生じているものを×として評価した。

## 実施例 /

プラスチック成型品として、注型重合により製造したポリジエチレングリコールビスアリルカーガネート板状体(50mm×20mm×2mm)を用いた。まず、板状体をアセトンで洗浄して十分に風乾し清潔な状態とした後、第1表に示す条件でプラズマ処理した。次いで、アセトンを溶剤として用い、5分間超音波洗浄機を用いて洗浄し、再び風乾した後、メチルトリメトキシシラン20重量部、γ-グリシドオキシトリメトキシシラン10重量部、テトラエトキシシラン10重量部、加水分解に必要な0.05規定塩酸20重量部、イソプロピルアルコール40重量部、硬化触媒として酢酸ナトリウム/酢酸(1/10)の混合物1重量部よりなる硬化性物質中に浸漬して被覆し、これを室温で充分風乾した後、130℃で1時間加熱して硬化させた。このようにして表面を改質し

た板状体について密着性試験及びコート膜外観試験を行なった。結果を第1表に併せて示す。また、前記方法において、プラズマ処理を行なわなかったもの及びプラズマ処理後溶剤による洗浄を行なわなかったものを比較例として併せて示す。

第 1 表

No.	処 理 条 件				溶 剤 洗 淨	密 着 性 試 験		外 観
	プ ラ ズ マ 処 理 条 件					メ ン ト 目 試 験 ( 残 数 )	耐 温 水 試 験 ( 残 数 )	
	雰 囲 気 ガ ス ( ml / min )	全 圧 ( Torr )	放 電 電 力 ( W )	処 理 時 間 ( min )				
1	—	—	—	—	—	0	0	( )
2	O <sub>2</sub> (30)	0 . 6	5 0	1	無	9 1	0	×
3	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
4	"	"	5 0 0	5	有	1 0 0	1 0 0	○
5	Ar (30)	0 . 5	5 0	1	有	7 5	0	○
6	"	"	5 0 0	"	無	1 0 0	1 0 0	×
7	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
8	O <sub>2</sub> (10) / Ar (30)	0 . 7	5 0	1	無	1 0 0	0	×
9	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
10	"	"	"	5	有	1 0 0	1 0 0	○
11	"	"	2 0 0	0 . 3	有	1 0 0	1 0 0	○
12	"	"	5 0 0	3	無	1 0 0	0	×
13	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
14	O <sub>2</sub> (5) / Ar (30)	0 . 6	5 0 0	1	有	1 0 0	1 0 0	○
15	O <sub>2</sub> (50) / Ar (250)	1 . 5	5 0	1	有	1 0 0	1 0 0	○

尚、No. 1、2、6、8、12は比較例である。

## 実施例 2

実施例 1 において、プラスチック成型品を、注射重合により製造した 2, 2-ビス-(4-(2-メタタリロキシ)-エトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)-プロパンとステレンとの共重合体(以下 T B-ステレン共重合体という)で T B/ステレン重量比が 2/3 よりなる板状体を用いた以外は同様にして表面が改質された板状体を得た。この板状体について、コート膜の密着性試験、コート膜外観試験を行なった。結果を第 2 表に示す。また、プラズマ処理後溶剤による洗浄を行なわなかったものを比較例として併せて示す。

第 2 表

No	処 理 条 件				溶 剤 洗 淨	密 着 性 試 験		外 観
	プ ラ ズ マ 処 理 条 件					ゴ パ ン 目 試 験 ( 残 数 )	耐 湿 性 試 験 ( 残 数 )	
	雰 囲 気 ガ ス ( ml / min )	全 圧 ( Torr )	放 電 電 力 ( W )	処 理 時 間 ( min )				
1	—	—	—	—	—	0	0	○
2	O <sub>2</sub> (30)	0 . 6	5 0	1	無	1 0 0	0	×
3	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
4	"	"	5 0 0	5	有	1 0 0	1 0 0	○
5	Ar (30)	0 . 5	5 0	1	無	6 2	0	×
6	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
7	"	"	5 0 0	5	有	1 0 0	1 0 0	○
8	O <sub>2</sub> (10) / Ar (30)	0 . 7	5 0	1	無	1 0 0	0	×
9	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
10	"	"	"	5	有	1 0 0	1 0 0	○
11	"	"	1 0 0	3	無	1 0 0	0	×
12	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
13	"	"	5 0 0	1	無	1 0 0	0	×
14	"	"	"	"	有	1 0 0	1 0 0	○
15	O <sub>2</sub> (6) / Ar (30)	"	5 0	"	有	1 0 0	1 0 0	○

尚、No 1、2、5、8、11、13 は比較例である。

## 実施例3

プラスチック成型品として、市販のポリメチルメタアクリレート板状体、及び市販のポリカーボネート板状体(50mm×20mm×2mm)を夫々用いた。まず、板状体をメタノールで洗浄して十分に風乾し清潔な状態とした後、第3表に示す条件でプラズマ処理した。次いでメタノールを溶剤として用い、5分間超音波洗浄機を用いて洗浄し、再び風乾した後、メチルトリメトキシシラン20重量部、γ-グリシドオキシトリメトキシシラン10重量部、テトラエトキシシラン10重量部、加水分解に必要な0.05規定塩酸20重量部、イソプロピルアルコール40重量部、硬化触媒として酢酸ナトリウム/酢酸(1/10)の混合物1重量部よりなる硬化性物質中に浸漬して被覆し、これを室温で充分風乾した後、130℃で1時間加熱して硬化させた。但し、ポリメチルメタアクリレートの場合は90℃で2時間加熱して硬化させた。このようにして表面を改質した板状体について密着性試験及びコート膜外観試験を行なった。

結果を第3表に併せて示す。また、前記方法において、プラズマ処理しないもの及びプラズマ処理後溶剤による洗浄を行なわなかったものを比較例として併せて示す。

試料	処 理 条 件					密 着 性 試 験		外 観
	プ ラ ズ マ 処 理 条 件					ペン目試験 (回数)	酢酸水試験 (強度)	
	雰囲気ガス (mL/min)	全 圧 (Torr)	放電力 (W)	処理時間 (min)	溶 剤 状 態			
1	—	—	—	—	—	0	0	○
2	O <sub>2</sub> (30)	0.6	50	1	—	9.2	0	×
3	“	“	“	“	“	100	100	○
4	O <sub>2</sub> (10)/Ar(20)	0.7	50	1	—	9.5	0	×
5	“	“	“	“	“	100	100	○
6	“	“	“	5	有	100	100	○
7	“	“	500	1	無	7.4	10	×
8	“	“	“	“	有	100	100	○
9	“	“	“	8	無	9.0	0	×
10	“	“	“	“	有	100	100	○
11	—	—	—	—	—	0	0	○
12	O <sub>2</sub> (30)	0.6	50	1	—	8.5	0	×
13	“	“	“	“	有	100	100	○
14	O <sub>2</sub> (10)/Ar(20)	0.7	50	1	—	6.3	0	×
15	“	“	“	“	有	100	100	○
16	“	“	“	5	有	100	100	○
17	“	“	500	1	無	7.8	0	×
18	“	“	“	“	有	100	100	○
19	“	“	“	8	無	8.0	0	×
20	“	“	“	“	有	100	100	○

尚、系1、2、4、7、9、11、12、14、17、19は比較例。

## 実施例4

実施例1～3の方法に準じて、清澄な状態にした第4表に示すプラスチック成型板をプラズマ処理し、次に実施例1～3に準じてアセトンあるいはメタノール中で5分間超音波洗浄した後、風乾した。そしてトリメチロールプロパントリアクリレート50重量部、トリエチレングリコールジアクリレート50重量部および硬化触媒として過酸化ベンゾイル/重量部をイソプロピルアルコール50重量部に溶解した硬化性組成物に浸漬し、室温で充分風乾した後、130℃(ポリメチルメタクリレートの場合は90℃)に保持したオーブン内で1時間(ポリメチルメタクリレートの場合は3時間)加熱硬化した。

プラズマ処理は、雰囲気ガスが $O_2$ (10ml)/Ar(30ml)の混合ガス、ガス圧0.7 Torr、放電電力500W、処理時間1分の条件で行なった。得られた板状体について、密着性試験、コート膜外観試験を行なった。結果を第4表に示す。

第 4 表

プラスチック成型板	No.	処 理		密 着 性 試 験		外 観
		プラズマ処理	溶 剤 洗 淨	ゴパン目試験 (残数)	耐湿水試験 (残数)	
ポリジエチレングリコール ビスアリルカーボネート	1	無	無	0	0	○
	2	有	無	100	0	×
	3	有	有	100	100	○
T B - スチレン共重合体	4	無	無	0	0	○
	5	有	無	100	3	×
	6	有	有	100	100	○
ポリメチルメタクリート	7	無	無	0	0	○
	8	有	無	85	0	×
	9	有	有	100	100	○
ポリカーボネート	10	無	無	0	0	○
	11	有	無	100	0	×
	12	有	有	100	100	○

尚、No. 1、2、4、5、7、8、10、11は比較例である。



## 実施例5

実施例4において、硬化性物質としてヘキサメトキシメチルメラミン50重量部、1,4-ブタジオール50重量部からなる予備縮合物に、硬化剤としてチオシアン酸アンモニウム10重量部、希媒としてイソプロピルアルコール50重量部を加えた硬化性組成物を用いた以外は同様にして板状体にコート膜を形成させた。この板状体について、密着性試験及びコート膜外観試験を行なった。結果を第5表に示す。

第 5 表

プラスチック成型板	No.	処 理		密 着 性 試 験		外 観
		プラズマ処理	溶 剤 洗 浄	ゴパン目試験 (残数)	耐温水試験 (残数)	
ポリジエチレングリコール ビスアリルカーガネート	1	無	無	0	0	○
	2	有	無	100	18	×
	3	有	有	100	100	○
T B - ステレン共重合体	4	無	無	0	0	○
	5	有	無	100	0	×
	6	有	有	100	100	○
ポリメチルメタクリレート	7	無	無	0	0	○
	8	有	無	100	90	×
	9	有	有	100	100	○

尚、No. 1、2、4、5、7、8は比較例である。